

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-128902

(43)Date of publication of application : 19.05.1995

(51)Int.Cl. G03G 9/087

(21)Application number : 05-292487

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 29.10.1993

(72)Inventor : AKASHI YASUHISA
MIKURIYA YUJI

(54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an electrostatic charge image developing toner excellent in low-temp. fixability, offset resistance, crushability in production, blocking resistance and developability, enhanced in mechanical impact resistance, excellent in transportability of the waste toner to a developing stage and capable of forming a good picture when used in continuous copying or in a reuse line.

CONSTITUTION: The untransferred toner on a latent image carrier is recovered, supplied to a developing part and reused to form a picture. The electrostatic charge image developing toner contains at least a binder resin and a colorant. The binder resin component has a main peak in the mol.wt. range of 5,000-100,000 in the mol.wt. distribution measured by gel permeation chromatography, and the weight average mol.wt. is controlled to 5,000,000.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.10.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-128902

(43) 公開日 平成7年(1995)5月19日

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/087

G 0 3 G 9/08

3 2 1

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平5-292487

(22) 出願日 平成5年(1993)10月29日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 明石 祐典

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(72) 発明者 御厨 裕司

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 吉田 勝広 (外1名)

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57) 【要約】

【目的】 低温定着性、耐オフセット性、製造時の粉碎性、耐ブロッキング性及び現像特性に優れたトナーであって、加えて、機械的衝撃に強く、耐久性に優れ、且つ廃トナーの現像工程への搬送性にも優れた連続コピーやリユース系に用いた場合に良好な画像が得られる静電荷像現像用トナーを提供すること。

【構成】 潜像担持体上の未転写トナーを回収した回収トナーを現像部側に供給して現像工程で再使用する画像形成方法に用いられる静電荷像現像用トナーにおいて、少なくともバインダー樹脂及び着色剤を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、バインダー樹脂成分が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) により測定される分子量分布において、分子量5,000~100,000の領域にメインピークを有し、且つ重量平均分子量が5,000,000以上の樹脂であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

(2)

特開平7-128902

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 潜像担持体上の潜像を現像してトナー像を形成し、該トナー像を潜像担持体から転写材に転写した後、潜像担持体をクリーニングして潜像担持体上の未転写トナーを回収し、回収したトナーを現像部側に供給して現像工程で再使用する画像形成方法に用いられる静電荷像現像用トナーにおいて、少なくともバインダー樹脂及び着色剤を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、バインダー樹脂成分が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により測定される分子量分布において、分子量5,000～100,000の領域にメインピークを有し、且つ重量平均分子量が5,000,000以上の樹脂であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真法、静電印刷法及び磁気記録法に用いられる優れた特性の静電荷像現像用トナーに関し、特に、現像転写後、潜像担持体上に残存した未転写トナーをクリーニング工程で回収し再使用に供するという系を利用した画像形成方法に用いられる静電荷像現像用トナー（以下トナーとする）に関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真法については、米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報等に記載の方法が知られている。一般には、光導電性物質を利用し、種々の手段により潜像担持体（感光体）上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、加熱、加圧、加熱加圧、或は溶剤蒸気により画像を定着し、複写物を得るものである。上述の電子写真法の最終工程であるトナー像を紙等の転写材に定着する工程に関しては、従来より種々の方法や装置が開発されている。現在、最も一般的な定着方法は、熱定着ローラーによる圧着加熱方式である。

【0003】熱定着ローラーによる圧着加熱方式は、トナーに対して離型性を有する材料で表面が形成されている熱定着ローラーの表面に転写材上のトナー像面を加圧下で接触させながら通過せしめることにより定着を行うものである。この方式は、熱定着ローラーの表面と転写材上のトナー像とを加圧下で接触させる為、トナー像を転写材上に融着する際の熱効率極めて良好であり、迅速に定着を行うことが出来、高速度電子写真複写機に非常に有効である。

【0004】

【発明が解決しようとしている課題】しかしながら、上述の圧着加熱方式は、熱定着ローラー表面と溶融状態にあるトナー像とが加圧下で接触する為、トナー像の一

2

部が熱定着ローラー表面に付着し転移し、更にこれが次の転写材に再転移してオフセット現象を生じ、転写材を汚すという問題があった。従って、熱定着ローラー表面に対してトナーを付着させない様になることが、熱定着ローラーによる圧着加熱方式における重要な課題の1つとされている。

【0005】これまで圧着加熱方式に用いられる熱定着ローラー表面にトナーを付着させない様にする為、種々の方法が検討されている。例えば、熱定着ローラー表面をトナーに対して離型性の優れた材料（例えば、シリコーンゴム及び弗素系樹脂等）で形成し、更に、オフセット防止と熱定着ローラー表面の疲労を防止する為、シリコーンオイルの如き離型性に優れた液体の薄層でローラー表面を被覆することが行われている。しかし、この方法はトナーのオフセットを防止する点では極めて有効であるが、オフセット防止用の液体を供給する為の装置が必要となり、定着装置が複雑化するという問題点がある。従って、オフセット防止用の液体をローラーに供給することによってオフセットを防止する方向は好ましいものとは言えず、むしろ定着温度領域の広い、耐オフセット性の高いトナーの開発が望まれている。

【0006】そこで、トナーの熱定着ローラーからの離型性を増す為、圧着加熱時に十分溶融することの出来る低分子量ポリエチレン又はポリプロピレンの如きワックスをトナーに添加する方法が行われている。しかし、このワックスを使用する方法は、オフセット防止には有効である反面、トナーの凝集性が増し、帯電特性が不安定となり、耐久性の低下を招き易いという問題点がある。

【0007】又、オフセット現象を防止する他の方法として、トナーを構成するバインダー樹脂に改良を加える工夫が色々試みられている。例えば、耐オフセット性を向上させる為、トナー中のバインダー樹脂のガラス転移温度（T_g）や分子量を高くすることにより、トナーの溶融粘弾性を向上させる方法が知られている。しかし、かかる方法においてオフセット現象を改善した場合には、トナーの定着性が不十分となり、高速複写機や現像装置の省エネルギー化において要求される低温度下での定着性（即ち、低温定着性）に劣るという問題が新たに生じる。一方、トナーの低温定着性を改良するには、溶融時におけるトナーの粘度を低下させ転写材との接合面積を大きくする必要がある為、使用するバインダー樹脂のT_gや分子量を低くすることが要求される。以上の様に、低温定着性と耐オフセット性という性能は相反する一面を有することから、これらを同時に満足するトナーの開発は非常に困難である。

【0008】上述の問題点を解消する為、例えば、特公昭51-23354号公報には、トナーに架橋剤と分子量調整剤とを加え、適度に架橋されたビニル系重合体からなるトナーが提案されており、又、特公昭55-6

(3)

特開平7-128902

3

805号公報には、 α 、 β -不飽和エチレン系単量体を構成単位として、且つ重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比が3.5~4.0となる様に、分子量分布を広くした樹脂からなるトナーが提案されている。更には、ビニル系重合体において、Tg、分子量及びゲルコンテンツ等を規定したブレンド系樹脂を使用したトナーが提案されている。

【0009】しかし、これらの提案されたトナーはいずれも、分子量分布の狭い単一の樹脂からなるトナーに比べ、定着下限温度(定着可能な最も低い温度)とオフセット温度(オフセット現象が発生し始める温度)との間の定着可能温度領域は広がるものの、十分なオフセット防止性能をトナーに付与した場合には、その定着温度を十分低くすることが困難となり、反対に低温定着性を重視すると、オフセット防止性能が不十分となり、両特性を同時に満足させるものとはいえなかった。

【0010】又、特開昭56-158340号公報には、低分子量重合体と高分子量重合体とからなるバインダー樹脂を成分としたトナーが提案されている。しかし、このようなバインダー樹脂を用いた場合、架橋成分を含有させることが実際には難しく、高性能に耐オフセット性を向上させる為には、高分子量重合体の分子量を大きくするか或は高分子量重合体の比率を増加させる必要がある。この為、樹脂組成物の粉碎性を著しく低下させなければならず、実用上満足のいくものは得られにくい。

【0011】又、低分子量重合体と架橋した重合体とをブレンドしたバインダー樹脂からなるトナーとして、特開昭58-86558号公報に、低分子量重合体と不溶不融性高分子量重合体を主要樹脂成分とするトナーが提案されている。この方法に従えば、トナーの定着性と樹脂組成物の粉碎性についての改良は行われるものと思われる。しかし、低分子量重合体の重量平均分子量/数平均分子量(M_w/M_n)が3.5以下と小さいこと、及び不溶不融性高分子量重合体の含有量が40~90wt%と高いことから、トナーの耐オフセット性と樹脂組成物の粉碎性とを共に高性能に満足させるトナーを生成することは極めて難しい。即ち、実際上は、上記の様なトナーを用いた場合でも、ローラーへのオフセット防止用液体の供給装置をもつ定着機でなければ、低温定着性と耐オフセット性とを同時に満足させることは困難である。更に、不溶不融性高分子量重合体の含有量が高くなると、トナー製造時の熱混練の際に、熔融粘度が非常に高くなる為、通常より遥かに高温での熱混練が必要となり、その結果、添加剤が熱分解してトナー特性の低下という問題も生じる。

【0012】又、特開昭60-166958号公報には、数平均分子量500~1,500である低分子量の α -メチルスチレン重合体の存在下で重合して得られる樹脂組成物をバインダーとするトナーが提案されてい

4

る。特に、該公報では、得られた樹脂組成物の数平均分子量(M_n)が9,000~30,000の範囲にあると好ましいと記載されているが、耐オフセット性を向上させる為、 M_n を大きくしていくと、定着性とトナー製造時の樹脂組成物の粉碎性が実用上問題となる。即ち、耐オフセット性と樹脂組成物の粉碎性とを同時に、しかも高性能に満足することは難しい。この様なトナー製造時における樹脂組成物の粉碎性の悪いトナーは、トナー製造時の生産効率が低下する他、トナー特性として粗粒トナーが混入し易い為、画像を形成した際に、トナーが飛び散った画像となる場合があり好ましくない。

【0013】又、特開昭56-16144号公報には、GPCによる分子量分布において、分子量 $10^3 \sim 8 \times 10^4$ 及び分子量 $10^3 \sim 2 \times 10^5$ の夫々の領域に、少なくとも1つの極大値をもつバインダー樹脂成分を含有するトナーが提案されている。この場合、バインダー樹脂成分の粉碎性と、トナーの耐オフセット性、低温定着性、感光体へのフィルミングや融着防止、及び現像特性をそれなりに向上させることが出来るが、トナーのオフセット防止性及び低温定着性の更なる向上が要望されている。特に、低温定着性を更に向上させ、且つ他の種々の性能を保つか或は向上させるという今日の厳しい要求を満足するには、上記のトナーでも十分ではない。

【0014】特に、トナー製造時における粉碎性は、複写画像の高品位化、高解像度及び細線の高再現性の要望に対し、トナーの粒径をより小さくしていく今日の技術的な方向にとって重要な因子である。又、かかる粉碎工程は非常に大きなエネルギーを要する為、粉碎性の向上は、省エネルギーの面からも重要である。以上の見地からトナーの粉碎性の向上が要求されるが、低温定着性の改善を図ると、定着性のよいトナーでは粉碎装置内壁へのトナーの融着現象が生じ易く、粉碎効率を悪くする場合もある。以上の様に、トナーの定着に関わる性能(低温定着性とオフセット防止性)と、トナー製造時の樹脂組成物の粉碎性とを共に高性能で実現することは極めて困難である。

【0015】複写工程においては、転写後の感光体上に残ったトナーをクリーニングする工程があるが、装置の小型化、計量化及び信頼性の面から、今日ではブレードによるクリーニング(ブレードクリーニング)が一般的となっている。又、感光体の高寿命化と感光体ドラムの小径化及びシステムの高速化に伴い、感光体に対する耐融着性及び耐フィルミング性等のトナーに要求される特性が厳しくなっている。特に、最近実用化されてきたアモルファスシリコン感光体は非常に高耐久性であり、又、OPC(有機感光体)も高寿命化が図られており、トナーに要求される諸性能は一層高度になってきている。又、装置の小型化を図るには、狭い空間に各要素をうまく納めていく必要がある為、装置内の冷却用の空気の流れる空間が少なくなる上、定着器や露光系の発熱源

(4)

特開平7-128902

5

がトナーホッパーやクリーナーと非常に接近する様になる。この為、トナーは従来よりも高温雰囲気にならされ、更に耐ブロッキング性に優れたトナーを用いなければ、実用化が困難になってきている。

【0016】以上述べてきた諸問題を改良する方法として、本願出願人は特開昭63-223662号公報において、低分子樹脂を懸濁重合中に添加した特殊な樹脂からなるトナーについて提案したが、このトナーも、A4サイズ用紙で毎分50枚以上の現像を行う高速機に用いた場合では、未だ十分な低温定着性を得ることが出来ず、更に、熱定着ローラーに当接したクリーニング部材からのトナーの流出により、定着画像が汚され易いという問題点が見出された。

【0017】毎分50枚を超える様な高速機では、1枚当たりのオフセット量が極めて微量であっても、通紙枚数が膨大な量である為に、熱定着ローラーへのオフセット物は相当な量となり、定着器の故障の原因となる。そこで、この微量のオフセット物を取り除く為に、シリコーンゴム製のクリーニングローラーや、ウェッジの如き定着用クリーニング部材が、熱定着ローラーに当接して取り付けられている。従来のトナー用バインダー樹脂は、主として低温定着性と耐オフセット性を目標として設計されており、200℃を超える様な高温まで高い溶融粘度を維持する様には設計されていない。従って、定着用クリーニング部材に付着したトナーは、熱定着ローラーの設計温度条件下で長時間存在する為、溶融粘度が低下する。更に、複写機のスイッチ投入時に、設計温度以上に熱定着ローラーの温度がオーバーシュートする場合、熱定着ローラーは200℃を超える温度になり、付着トナーの溶融粘度が著しく低下し、熱定着ローラーに再度転移し転写材の汚れを生じる原因となる。

【0018】そこで、特開平1-172843号公報及び特開平1-172844号公報には、分子量 $3 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ 及び $1.5 \times 10^4 \sim 2.0 \times 10^4$ の各領域にピークを有し、且つ分子量 $1.5 \times 10^4 \sim 2.0 \times 10^4$ の領域にあるピーク面積が40～60%であるか、或はゲル含有量1～10%であるトナーが提案されている。このトナーは、確かに中低速複写機においては良好であるが、高速複写機における耐オフセット性及び低温定着性には十分に対応されていない。

【0019】更に、転写工程において、感光体（潜像担持体）上のトナーは、全て転写されることはなく、10～20重量%程度は感光体上に残存する。この様に、感光体上に残ったトナー（未転写トナー）は、クリーニング工程により回収され、所謂廃トナーとして系外へと排出されてしまい、再度使用することは出来なかった。

【0020】近年、複写機の需要が増加し、コピーボリュームの大きな機械、即ち、高速の複写機の需要が更に大きくなりつつある。この様な高速複写機等においては、廃トナーが大量に発生する。これらの高速複写機等

6

において発生した廃トナーを全て廃棄物（廃プラスチック）として処理した場合には、環境汚染を招く恐れがある。この為、最近、該廃トナーを再使用する検討、即ちトナーのリユースに対する検討が広く行なわれつつある。廃トナーが再利用可能になれば、廃トナーの有効利用が図れると共に、複写機内のスペースを簡略化することも出来、複写機械のコンパクト化が可能になるというメリットも考えられる。

【0021】しかし、廃トナーを再度現像工程に使用した場合には、得られる複写物の反射画像濃度の低下、地カブリや反転カブリの悪化、及びトナー飛散の発生等の悪影響があった。上記のリユース系に廃トナーを使用した際の反射画像濃度の低下等の原因を調べる為、本発明者らは、複写スタート時から随時現像スリーブ上のトナーを採集し、種々の検討を行なった。その結果、上述の弊害が出始める前後で、トナーの形状に変化が見られた。即ち、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて現像剤スリーブ上のトナーを随時観察したところ、弊害をもたらすトナーである廃トナー中には、表面が剥離したり、或いは内部から砕けたりしたものが多く存在していることが確認された。

【0022】この理由について更に検討を行ったところ、感光体上にある未転写トナー（廃トナー）が、クリーニング工程でクリーニングブレードによって掻き落される時や、搬送スクリュウを用いて現像工程に再び搬送される際に加わる機械的衝撃による要因が大きいたことがわかった。従って、リユース系に適用されるトナーには、先に述べた様な特性、即ち、現像性、低温定着性、耐オフセット性、耐ブロッキング性、耐フィッシング性及び粉砕性等の他に、更に、機械的衝撃に強く、耐久性に優れていることや、現像工程への搬送性に優れていること等の特性も要求される。しかし、これらを全て満足させるトナーは知られていなかった。

【0023】これらの要求に対して、これまでにも様々なトナーが提案されてきている。例えば、特開平1-214874号公報には、脂肪族ジオールを含む特定のポリエステル樹脂をバインダー樹脂に用いたトナーや、又、特開平2-110572号公報においては金属架橋されたスチレン-アクリル共重合体をバインダー樹脂に用い、これに多重のポリオレフィンを加えたトナーが提案されている。しかし、何れの発明においても、トナーの構成自体の新規性に乏しく、むしろ耐ブロッキング性の悪化等の弊害を生じる可能性が高い。先に述べた様に、トナーに要求される性能は互いに相反的であることが多いが、近年益々、全ての性能を具備し、更に廃トナーをリユースした場合においても、これら全ての性能を共に満足し得るトナーが望まれてきているのが現状である。

【0024】従って、本発明の目的は、上記の如き問題点を解決し、トナーに要求される互いに相反的な性能が

(5)

特開平7-128902

7

全て高性能に発揮される優れた特性の静電荷像現像用トナーを提供すること、更には廃トナーを再利用するリサイクル系に適合した静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0025】以下、本発明の目的を列挙する。本発明の目的は、熱定着ローラー表面にオイルを塗布しない加熱定着方式に適したトナーを提供することにある。本発明の目的は、低温定着性に優れ、且つ耐オフセット性にも優れるトナーを提供することにある。本発明の目的は、高速複写機に利用した場合や、或いは長期間の使用においても、低温定着性を有し、且つ感光体への融着及びフイルミングが発生しないトナーを提供することにある。本発明の目的は、低温定着性に優れ、且つ耐ブロッキング性に優れ、特に小型機における高温雰囲気下でも十分使い得るトナーを提供することにある。本発明の目的は、低温定着性に優れ、且つトナーの製造時における粉砕工程での装置の内壁への粉砕物の融着がなく、効率よく連続して生産出来るトナーを提供することにある。本発明の目的は、耐オフセット性に優れ、且つ粉砕性が優れる為、生産効率がよいトナーを提供することにある。本発明の目的は、ブレードを用いたクリーニング方式に適したトナーを提供することにある。本発明の目的は、粉砕性が優れる為、粗粉の発生が少なく、その為画像のまわりのトナー飛散が少なく、安定した良好な現像画像を形成し得るトナーを提供することにある。本発明の目的は、連続コピーやリユース系に用いた場合に機械的衝撃に強く、終結鮮鋭な現像画像を形成し得るトナーを提供することにある。本発明の目的は、廃トナーをリユース系に用いた場合において、画像が高い反射画像濃度を維持し、且つ画像に地カブリやトナー飛散の発生がないトナーを提供することにある。

【0026】

【問題を解決する為の手段】上記の目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、潜像担持体上の潜像を現像してトナー像を形成し、該トナー像を潜像担持体から転写材に転写した後、潜像担持体をクリーニングして潜像担持体上の未転写トナーを回収し、回収したトナーを現像部側に供給して現像工程で再使用する画像形成方法に用いられる静電荷像現像用トナーにおいて、少なくともバインダー樹脂及び着色剤を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、バインダー樹脂成分が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により測定される分子量分布において、分子量5,000～100,000の領域にメインピークを有し、且つ重量平均分子量が5,000,000以上の樹脂であることを特徴とする静電荷像現像用トナーである。

【0027】

【作用】本発明者らは、上記した従来技術の問題点を解決すべく鋭意研究の結果、特定の分子量分布を有する樹脂成分をトナーのバインダー樹脂として使用することに

8

より、相反する特性である低温定着性と耐オフセット性を同時に満足することが出来、更に製造時の粉砕性、耐ブロッキング性及び現像特性に優れたトナーが得られ、加えて、機械的衝撃に強く、耐久性に優れ、且つ廃トナーの現像工程への搬送性にも優れたトナーとなることを知見して本発明に至った。

【0028】

【好ましい実施態様】以下に本発明について、更に詳細に説明する。本発明は、トナーの構成成分であるバインダー樹脂のGPCクロマトグラムのメインピーク（最も高さの高いピーク）が、分子量5,000～100,000の領域にあることを特徴とするが、特に、メインピークが分子量10,000～50,000の領域にあることが好ましい。

【0029】分子量5,000以下の樹脂成分が多くなると、トナーは圧力のかかっている状態（例えば、容量が1Kg以上ある様な大きなトナー容器中で、トナーの自重が加わり静置されている様な状態）での保存中又は搬送中にトナー容器中で凝集し易くなり、耐ブロッキング性に劣り好ましくない。又、分子量5,000以下の樹脂成分は、トナー製造時における樹脂組成物の粉砕性を特に向上させ得る成分であるが、その含有量が多くなり過ぎると、トナー製造時に必要以上の粉砕が起こり、超微粉トナーの発生が多くなる為、分級効率が低下し、トナーの生産性を低下させる原因となる。

【0030】又、分級しきれない超微粉体がトナー中に多く含まれると、トナーの補給を繰り返すうちに、トナー中の超微粉体の含有量が次第に増加し、これらの超微粉体が静電的な力によりトナーの摩擦帯電付与部材に付着し、トナーの摩擦帯電を防げ、画像濃度低下やカブリ等が発生させる原因となる。一方、分子量5,000以下の樹脂成分は、トナー製造時の粉砕性を向上させる他、トナーの部分的な粘性を下げ、トナーの定着性向上の補助となる為に従来より利用されてきた。従って、これらの樹脂成分は、上記の問題点を勘案しつつ利用することが好ましく、本発明では、樹脂成分全量量に対して2%以上あればその効果を期待することが出来る。

【0031】GPCにより測定されるバインダー樹脂の分子量分布においてピークが複数存在する場合、サブピーク（高さがメインピークの1/2以上ある様なもの）が、分子量5,000～100,000の領域にあるのも本発明の好ましい態様である。

【0032】分子量10,000以下の樹脂成分は、トナー製造時の粉砕性向上の役割を果たす成分として働き、分子量5,000～100,000の領域の成分は、トナーの定着性向上の為に作用する成分である。これらの成分をバランスよく、且つ樹脂組成物中に多量に含有させる為には、メインピークが5,000～100,000の領域にあることが必要であり、その結果として、良好なトナー製造時の粉砕性と、トナーの定着性を得るこ

(6)

特開平7-128902

9

とが出来る。従って、分子量5,000~100,000の領域にある成分が主成分となる為には、5,000~100,000の領域にある成分が樹脂成分全重量中40%以上含まれていることが好ましく、更に好ましくは45%以上である。又、この分子量領域のピークとして、分子量10,000~40,000の領域にピークが唯一存在することも本発明の好ましい形態の1つである。

【0033】メインピークが分子量5,000未満の領域に存在する樹脂をトナーに使用すると、耐ブロッキング性及び耐オフセット性が不十分であるばかりでなく、機械的衝撃により、リユース系のトナーの性能に支障をきたし易い。一方、メインピークの位置が分子量100,000を超える領域に存在する樹脂を使用すると、十分なトナーの定着性と、トナー製造時の粉碎性が得られなくなる。又、メインピークの位置が分子量50,000を超える付近の樹脂から、トナーを製造した場合に、粉碎性の低下が徐々に始まる様になる。

【0034】又、本発明のトナーに含有される樹脂成分は、GPCクロマトグラムから計算される平均分子量として、重量平均分子量(M_w)が5,000,000以上であること、好ましくは6,000,000~20,000,000であることを特徴の1つとしている。樹脂成分の M_w が5,000,000以上であるということは、 M_w が5,000,000付近の高分子成分の重量分率が高いのではなく、これ以上の分子量を有する成分を広い分布で含んでいるということを意味している。即ち、該樹脂成分のGPCチャートにおいて、 M_w 5,000,000付近の分布は、縦長の分布ではなく、横長の分布がよいということである。その結果、他の成分とのつなぎの部分を効率的に含むこととなり、トナーに含まれる内添剤の分散性が向上する。又、高分子量から超高分子量の領域内に分子量を有する各成分の重量分率が滑らかにつながり、耐オフセット成分が効果的に含有される為、耐オフセット性に優れるという利点もある。

【0035】本発明のトナーに使用される樹脂成分の M_w が5,000,000未満の場合には、耐オフセット性が十分に得られなかったり、或は機械的衝撃によるトナーの粉碎を受け易く、特に未転写トナーにおいてその影響が大きくなり、リユース系トナーの性能に問題をきたすといったことがある為、好ましくない。一方、該樹脂成分の M_w が20,000,000以上の場合には、トナーの定着不良や、製造時における内添剤の分散不良を生じさせることがある為、好ましくない。又、トナーの定着性向上成分及び粉碎性向上成分を効果的に発揮させる為には、該樹脂成分の数平均分子量(M_n)が40,000以下、好ましくは30,000以下、更に好ましくは25,000以下とする。

【0036】更に、リユース系トナーとしては、超高分子量成分を含有していることが好ましく、本発明ではZ

10

平均分子量(M_n)が20,000,000以上であると好ましい。本発明のトナーに使用する樹脂成分中に、超高分子量成分をバランスよく含有させる為、Z平均分子量(M_z)と重量平均分子量(M_w)との比(M_z/M_w)を40以下とし、好ましくは5~30とする。

【0037】本発明のトナー中に含有される樹脂成分の分子量分布は、テトラヒドロフラン(THF)を溶媒としてGPCによるクロマトグラムにより次の条件で測定される。まず、測定試料は以下の様にして作成する。試料(樹脂成分)とTHFを約0.5~5mg/ml(例えば、約5mg/ml)の濃度で混合し、かかる混合物を室温にて数時間(例えば、5~6時間)放置した後、充分に振とうして試料の合一体がなくなるまでTHFと試料をよく混ぜ、更に、室温にて12時間以上(例えば、24時間)静置する。この時、試料とTHFの混合開始時点から、静置終了の時点までの時間が24時間以上となる様にする。その後、ポアサイズ0.45~0.5μmのサンプル処理フィルタ(例えば、マイシヨリディスクH-25-2;東ソー(株)製、エキクロディスク25CR;ゲルマンサイエンスジャパン社製等が好ましく利用出来る)を通過させたものを測定試料とする。尚、測定試料濃度は、樹脂成分が0.5~5mg/mlとなる様に調整する。又、本発明のトナーに使用される樹脂成分は、上記フィルタ処理において不溶分として残留する樹脂成分が、10重量%以下、更に好ましくは5重量%以下であることが効果を発揮する上で好ましい。

【0038】次に、予め40℃のヒートチャンバ内で安定化させたカラムに、溶媒としてTHFを毎分1mlの流速で流し、THF試料溶液を約100μl注入して分子量分布を測定する。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント数との関係から算出する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば、東ソー社製、或は昭和電工社製の分子量が10⁴~10⁶程度のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。

【0039】カラムには、市販のポリスチレンゲルカラムを複数本組み合わせるとよく、例えば、昭和電工社製のshodex GPC KF-801、802、803、804、805、806、807及び800Pの組み合わせや、東ソー社製のTSK gel G1000H(H_{80})、G2000H(H_{80})、G3000H(H_{80})、G4000H(H_{80})、G5000H(H_{80})、G6000H(H_{80})、G7000H(H_{80})及びTSK guard columnの組み合わせを用いることが出来る。又、検出器にはRI(屈折率)検出器を用いる。一般に、GPCクロマトグラムの測定において、高分子量側ではベースラインからクロマ

11

トグラムの立上り開始点から測定を始め、低分子量側では分子量約400までを測定するので、本発明においてもこれに従う。

【0040】トナー中に含まれる樹脂組成物が酸価を有すると、トナーと熱定着ローラーとの離型性を増加させ、トナーの耐オフセット性を向上させることが出来る。従って、本発明のトナーに使用する樹脂は、JIS K-0070に準じた方法で樹脂組成物の酸価を測定した値が、2~100mg KOH/gであることが好ましく、5~70mg KOH/gであると更に好ましい。樹脂組成物の酸価が2mg KOH/g未満の場合には、再架橋反応が十分に行われにくくなる一方、酸価が100mg KOH/gを超える場合には、トナーの帯電コントロールが難しくなり、トナーの現像性において環境依存性が現れやすくなる為、好ましくない。

【0041】本発明で用いられるバインダー樹脂としては、従来公知のポリスチレン系、アクリル系、エポキシ系、ポリエステル系、ポリオレフィン系、ゴム系の各種の樹脂を使用することが出来るが、GPCクロマトグラムにおいて樹脂成分のメインピークが5,000~100,000の領域にあり、且つ重量平均分子量が5,000,000以上であることを要する。従って、本発明においては、重合方法及び重合条件を適宜に選択して、上記の要件に合致した樹脂を製造する必要がある。

【0042】例えば、又、本発明で使用される樹脂組成物を得る為の重合法として、塊状重合法を用いた場合は、高温で重合させて、停止反応速度を速めることで低分子量の重合体を得ることが出来るが、反応をコントロールしにくいという問題点がある。これに対し溶液重合法を用いた場合には、溶媒によるラジカルの連鎖移動の差を利用したり、重合開始剤の使用量や反応温度を調節することで、低分子量重合体又は共重合体を温和な条件で容易に得ることが出来る。従って、本発明に用いる樹脂組成物中の低分子量重合体又は共重合体を得る為の重合法として好ましい。

【0043】上述の溶液重合で用いる溶媒としては、具体的には、例えば、キシレン、トルエン、クメン、酢酸セロソルブ、イソプロピルアルコール及びベンゼン等が挙げられる。これらの溶媒は、重合生成するポリマーによって適宜選択されるが、スチレンモノマー混合時の場合は、キシレン、トルエン及びクメンが好ましい。又、溶液重合法で用いられる重合開始剤としては、例えば、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、ベンゾイルパーオキサイド、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル及び2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等が挙げられる。これらの重合開始剤は、モノマー100重量部に対して0.05重量部以上、好ましくは0.1~15重量部の濃度で用いられる。又、重合温度は、使用する溶媒、重合開始剤及び重合するポリマー種によって

(7)

特開平7-128902

12

異なるが、70℃~230℃が好ましい。又、溶液重合においては、溶媒100重量部に対してモノマー30~400重量部で反応を行うと好ましい。更に、重合終了時に溶液中で他の重合体又は共重合体を混合することも好ましい。その場合、数種の重合体又は共重合体をよく混合出来る。この際に使用される共重合体は、ブロック共重合体又はグラフト化物であってもよい。

【0044】又、高架橋域の高分子成分を得る重合法としては、乳化重合法及び懸濁重合法を用いるのが好ましい。このうちの乳化重合法は、水に殆ど不溶の単量体(モノマー)を乳化剤で小さい粒子として水相中に分散させ、水溶性の重合開始剤を用いて重合を行なう方法である。この方法では反応熱の調節が容易であり、重合の行なわれる相(重合体と単量体からなる油相)と水相とが別である為、停止反応速度が小さく、その結果、重合速度が大きく高重合度のものが得られる。更に、乳化重合法は、重合プロセスが比較的簡単で、重合生成物が微細粒子である為、トナーの製造において、着色剤及び荷電制御剤、その他の添加剤との混合が容易であり、他の方法に比較してトナー用バインダー樹脂の製造方法として有利である。しかし、乳化重合法においては、重合の際、乳化剤を添加する為、生成した樹脂が不純になり易く、樹脂を取り出すには塩析等の操作が必要となり操作が煩雑である。これに対し懸濁重合法は簡便な方法であり好ましく使用される。

【0045】懸濁重合法によれば、懸濁状態で、低分子量重合体又は共重合体を含んだモノマー混合物を架橋剤と共に重合することによって、樹脂組成物はパール状に形状が整い、低分子量重合体又は共重合体から、架橋成分を含む高分子量重合体又は共重合体までを、均一に混合された好ましい状態で得ることも出来る。本発明に使用されるバインダー樹脂を製造する際、上述の懸濁重合法を行う場合には、水又は水系溶媒100重量部に対して、モノマー100重量部以下、好ましくは10~90重量部で行うとよい。

【0046】又、懸濁重合法に使用可能な分散剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分ケン化物及びリン酸カルシウム等が用いられる。これらの分散剤は、水系溶媒に対するモノマー量に応じてその使用量に変化するが、一般に水系溶媒100重量部に対して0.05~1重量部で用いられる。又、重合温度は50~95℃が適当であるが、使用する開始剤及び目的とするポリマーによって適宜選択すべきである。又、重合開始剤には、水に不溶或いは難溶のものであればいずれのものも用いることが可能であり、例えば、ベンゾイルパーオキサイド及びtert-ブチルパーオキシヘキサノエート等が、モノマー100重量部に對し、0.5~10重量部の割合で用いられる。

【0047】上記した様な重合法によりバインダー樹脂として用いられる樹脂組成物を製造する際に用いられる

(8)

特開平7-128902

13

ビニル系樹脂のモノマーとしては、次の様なものが挙げられる。例えば、スチレン；*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレンの如きスチレン誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如きエチレン不飽和モノオレフィン類；ブタジエンの如き不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、弗化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアрил、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如きメタクリル酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアрил、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンの如きビニルケトン類；*N*-ビニルピロール、*N*-ビニルカルバゾール、*N*-ビニルインドール、*N*-ビニルピロリドンの如き*N*-ビニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸及びメタクリル酸誘導体が挙げられる。これらのビニル系モノマーが、単独若しくは2種類以上で用いられる。これらの中でもスチレン系共重合体、スチレン-アクリル系共重合体又はスチレン-メタクリル系共重合体が得られる様なモノマーの組み合わせが好ましい。

【0048】又、本発明で用いることの出来る酸成分を含有する単量体としては、例えば、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アルケニルコハク酸、フマル酸、メサコン酸の如き不飽和二塩基酸；マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アルケニルコハク酸無水物の如き不飽和二塩基酸無水物；マレイン酸メチルハーフエステル、マレイン酸エチルハーフエステル、マレイン酸ブチルハーフエステル（例えば、モノ-*n*-ブチルマレート）、シトラコン酸メチルハーフエステル、シトラコン酸エチルハーフエステル、シトラコン

14

酸ブチルハーフエステル、イタコン酸メチルハーフエステル、アルケニルコハク酸メチルハーフエステル、フマル酸メチルハーフエステル、メサコン酸メチルハーフエステルの如き不飽和二塩基酸のハーフエステル；ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸の如き不飽和二塩基酸ジエステルが挙げられる。

【0049】更に、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸の如き α 、 β -不飽和酸；クロトン酸無水物、ケイヒ酸無水物の如き α 、 β -不飽和酸無水物；該 α 、 β -不飽和酸と低級脂肪酸との無水物；アルケニルマロン酸、アルケニルグルタル酸、アルケニルアジピン酸、これらの酸無水物及びこれらのモノエステルが挙げられる。これらの中でも、マレイン酸、フマル酸及びコハク酸の如き構造をもつ α 、 β -不飽和二塩基酸のモノエステル類が特に好ましく用いられる。

【0050】架橋性モノマーとしては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有するモノマーが用いられるが、本発明の目的を達成する為に以下に例示する様な架橋性モノマーで架橋された重合体であることが好ましい。

【0051】具体的には、例えば、芳香族ジビニル化合物として、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等；アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート及び以上の化合物のアクリレートにメタアクリレートに代えたもの；エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#400ジアクリレート、ポリエチレングリコール#600ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート及び以上の化合物のアクリレートにメタアクリレートに代えたもの；芳香族及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類、例えば、ポリオキシエチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、ポリオキシエチレン(4)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート及び以上の化合物のアクリレートにメタアクリレートに代えたもの；更に、ポリエステル型ジアクリレート化合物類、例えば、商品名MANDA（日本化薬）が挙げられる。

【0052】又、多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート、及び以上の化合物のアクリ

(9)

特開平 7-128902

15

レートにメタアクリレートに代えたもの；トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリレート；等が挙げられる。これらの架橋剤は、他のモノマー成分100重量部に対して、0.01～5重量部（更には0.03～3重量部）の割合で用いることが好ましい。

【0053】上述の架橋性モノマーのうち、定着性及び耐オフセット性の点から本発明のトナーに好適に用いられるものとしては、芳香族ジビニル化合物（特に、ジビニルベンゼン）、芳香族炭素及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類が挙げられる。

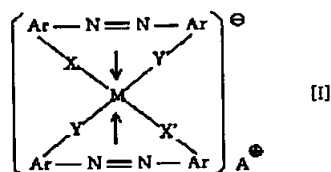
【0054】更に、本発明においては、バインダー樹脂中の酸成分と金属化合物とを反応させることも好ましい形態の1つである。樹脂組成物の酸成分と反応することが出来る含金属化合物としては、次の金属イオンを含むものを使用することが出来る。適当な2価の金属イオンとしては、例えば、 Ba^{++} 、 Mg^{++} 、 Ca^{++} 、 Hg^{++} 、 Sn^{++} 、 Pb^{++} 、 Fe^{++} 、 Co^{++} 、 Ni^{++} 及び Zn^{++} 等が挙げられ、又、3価のイオンとしては、例えば、 Al^{+++} 、 Sc^{+++} 、 Fe^{+++} 、 Ce^{+++} 、 Ni^{+++} 、 Cr^{+++} 及び Y^{+++} 等が挙げられる。

【0055】又、金属化合物の中でも、有機金属化合物が樹脂組成物との相溶性や分散性に優れ、且つかかる金属化合物による架橋が重合体中でより均一に進む為、優れた結果を与え好ましい。更に、本発明では有機金属化合物のうちでも、気化性や昇華性に富む有機化合物を配位子や対イオンとして含有するものが有用である。金属イオンと配位子や対イオンを形成する有機化合物のうちで上記の様な性質を有するものとしては、例えば、サリチル酸；サリチルアミド、サリチルアミン、サリチルアルデヒド、サリチロサリチル酸及びシタールーブチルサリチル酸の如きサリチル酸誘導体；アセチルアセトン及びプロピオンアセトンの如きβ-ジケトン類；酢酸塩やプロピオン酸の如き低分子カルボン酸塩がある。

【0056】又、有機金属化合物として金属錯体を使用する場合、トナー粒子の荷電制御剤として使用することも可能である。この様な金属錯体としては次に示した一般式【1】で表わされるアゾ系金属錯体が挙げられる。

【0057】

【化1】



【0058】（式中、Mは配位中心金属（例えば、配位数6のSc、Ti、V、Cr、Co、Ni、Mn及びFe）を示し、Arはアリール基（例えば、フェニル基又はナフチル基）を示し、置換基を有していてもよい。こ

16

の場合の置換基としては、ニトロ基、ハロゲン基、カルボキシ基、アニリド基、炭素数1～18のアルキル基及びアルコキシ基が挙げられる。X、X'、Y及びY'は夫々、-O-、-CO-、-NH-又は-NR-（Rは炭素数1～4のアルキル基）を示し、

【化2】

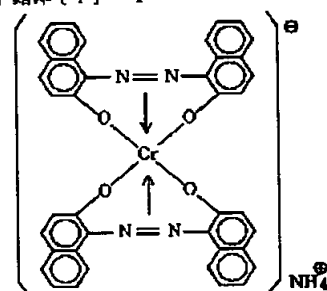
A[⊕]

は水素、ナトリウム、カリウム、アンモニウム又は脂肪族アンモニウムを示す。）

【0059】次に本発明に用いられる該金属錯体の具体例を示す。

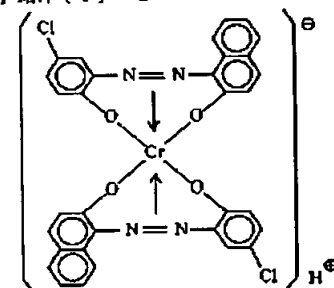
【0060】

【化3】錯体【1】-1



【0061】

【化4】錯体【1】-2



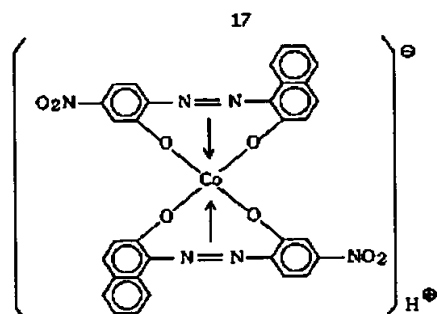
【0062】

40 【化5】錯体【1】-3

(10)

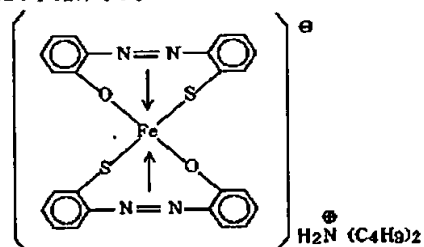
特開平7-128902

18



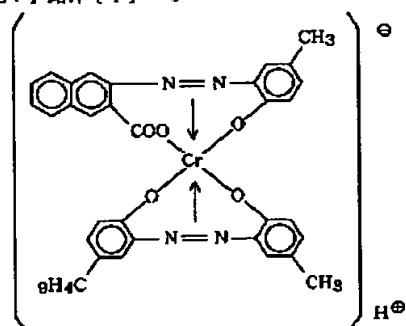
【0063】

【化6】結体【I】-4



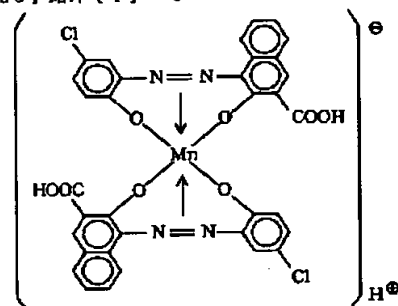
【0064】

【化7】結体【I】-5



* 【0065】

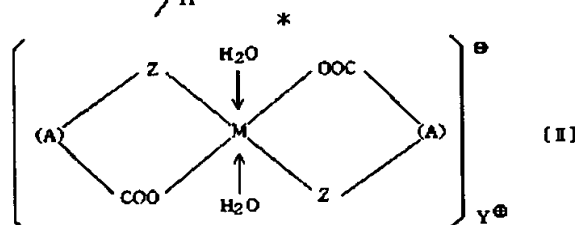
【化8】結体【I】-6



【0066】更に、有機金属化合物として次の一般式【II】に示した有機酸金属錯体も自帯電性を与えるものであり、本発明で使用する事が出来る。

【0064】

【化9】【II】



(式中、Mは配位中心金属(例えば、配位数6のCr、Co、Ni、Mn及びFe)を示す。又、Aは



(アルキル基等の置換基を有してもよい)。

【0067】

50 【化11】

(11)

特開平7-128902

19

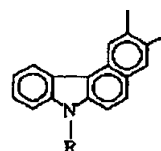
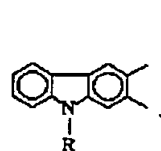
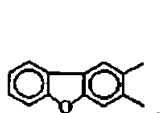
20



* (Xは、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子又はニトロ基を示す) 及び
【化12】



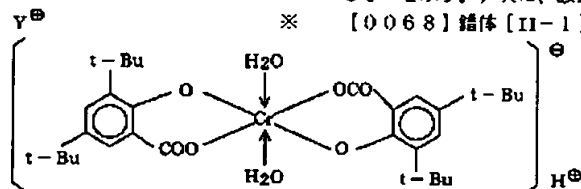
*



(Rは、水素原子、C₁~C₁₀のアルキル又はアルケニル基を示す) を示す。又
【化14】

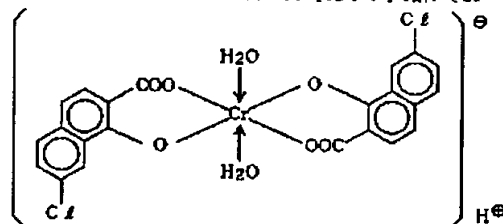
※は水素、ナトリウム、カリウム、アンモニウム及び脂肪族アンモニウム等が挙げられる。Zは、-O-又は-COO-を示す。) 次に、該錯体の具体例を示す。

【0068】錯体【II-1】



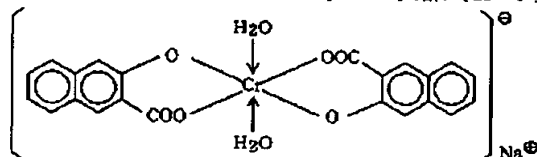
【0069】

★ ★ 【化16】錯体【II-2】



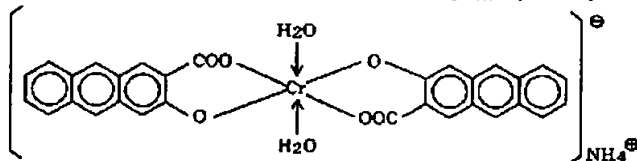
【0070】

☆☆ 【化17】錯体【II-3】



【0071】

◆40◆ 【化18】錯体【II-4】

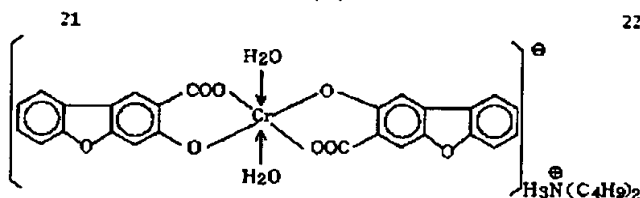


【0072】

【化19】錯体【II-5】

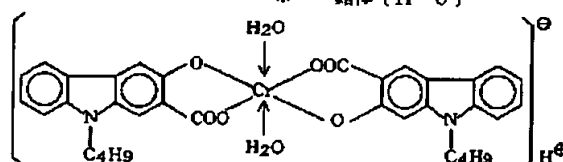
特開平 7-128902

(12)



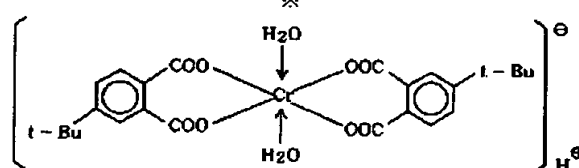
【0073】【化20】
錯体【II-6】

*【化20】
錯体【II-6】



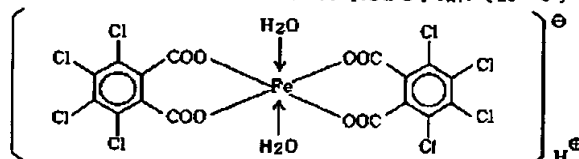
【0074】

※【化21】錯体【II-7】



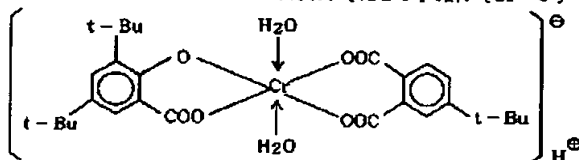
【0075】

★ ★【化22】錯体【II-8】



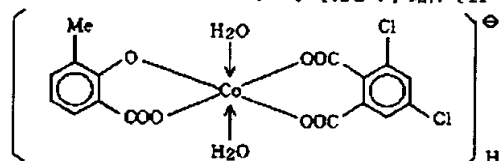
【0076】

☆ ☆ ☆【化23】錯体【II-9】



【0077】

◆ ◆【化24】錯体【II-10】



【0078】以上の様な金属錯体は、単独でも或いは2種類以上組み合わせて用いることも可能である。又、金属錯体のトナー粒子への添加量は、バインダー樹脂の種類、キャリアを併用するか否か、或いはトナーの着色顔料の種類、更には金属錯体のバインダー樹脂に対する反応性によっても異なるが、未反応のものも含めて、バインダー100重量%に対し、0.01~20重量%、好

ましくは0.1~10重量%とするのが好ましい。

【0079】本発明において、前記架橋成分である金属化合物に、トナーとしての荷電制御性を持たせることが可能であるが、必要に応じてこれとは別途に荷電制御剤を使用することも出来、この場合には、従来公知の負或いは正の荷電制御剤が用いられる。今日、当該技術分野で知られている荷電制御剤としては、以下のものが挙げ

られる。トナーを負荷電性に制御するものとしては、有機金属錯体及びキレート化合物が有効で、具体的には、前述した様なモノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、芳香族ヒドロキシカルボン酸及び芳香族ダイカルボン酸系の金属錯体が挙げられる。その他には、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸の金属塩、無水物及びエステル類、更にはビスフェノール等のフェノール誘導体類も使用することが出来る。

【0080】一方、トナーを正荷電性に制御するものとしては下記の物質が挙げられる。例えば、ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変成物、トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の四級アンモニウム塩及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物及びフェロシアン化物等）がある。又、高級脂肪酸の金属塩、アセチルアセトン金属錯体、ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイド等のジオルガノスズオキサイドや、ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレート等のジオルガノスズボレート等も使用することが出来る。これらの荷電制御剤は、単独で或いは2種類以上組合せて用いることが出来る。又、これらの荷電制御剤の中でも、ニグロシン系化合物及び四級アンモニウム塩が特に好ましく用いられる。

【0081】又、本発明のトナーには、帯電安定性、現像性、流動性及び耐久性向上の為、シリカ微粉末を添加することが好ましい。この際に用いられるシリカ微粉末は、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であれば好ましいが、更に好ましくは、 $50 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ のものである。又、シリカ微粉末は、トナー100重量部に対して0.01～8重量部、好ましくは0.1～5重量部使用するのがよい。

【0082】又、本発明に用いられるシリカ微粉末は、必要に応じ、疎水化又は帯電性コントロールの目的で、例えば、シリコーンワニス、変性シリコーンワニス、シリコーンオイル、変性シリコーンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシランカップリング剤及びその他の有機ケイ素化合物の如き処理剤で処理されていることが好ましい。これらの処理剤は、組合せて用いることも出来る。

【0083】本発明のトナーに添加されるその他の添加剤としては、例えば、テフロン、ステアリン酸亜鉛及びポリ弗化ビニリデンの如き滑剤（中でもポリ弗化ビニリデンが好ましい）；酸化セリウム、炭化ケイ素及びタ

ン酸ストロンチウムの如き研磨剤（中でもチタン酸ストロンチウムが好ましい）；酸化チタン及び酸化アルミニウムの如き流動性付与剤（中でも特に疎水性のものが好ましい）；ケーキング防止剤；カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化アンチモン及び酸化スズの如き導電性付与剤が挙げられる。更に、トナーと逆極性の白色微粒子又は黒色微粒子を現像性向上剤として少量用いることも出来る。

【0084】又、熱定着ローラーによる定着時のトナーの離型性をよくする目的で、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、カルナバワックス、サゾールワックス及びパラフィンワックスの如きワックス状物質を、バインダー樹脂100重量部に対し0.5～10重量部をトナーに加えることも本発明の好ましい形態の1つである。

【0085】本発明のトナーに使用し得る着色剤としては、任意の適当な顔料又は染料が挙げられる。顔料としては、例えば、カーボンブラック、アリニンブラック、アセチレンブラック、ナフトールイエロー、ハンザイエロー、ローダミンレーキ、アリザリンレーキ、ベンガラ、フタロシアニンブルー及びビンダンスレンブルー等がある。これらの顔料は、定着画像の光学濃度を維持するのに必要十分な量を用いることが出来、バインダー樹脂100重量部に対し0.1～20重量部、好ましくは2～10重量部とする。一方、染料としては、例えば、アゾ系染料、アントラキノン系染料、キサンテン系染料及びメチン系染料等が使用される。これらの染料は、バインダー樹脂100重量部に対し0.1～20重量部、好ましくは0.3～10重量部添加するとよい。

【0086】本発明のトナーは磁性材料を含有させて磁性トナーとしても使用し得る。この場合、磁性材料が着色剤の役割を兼ねることも出来る。使用される磁性材料としては、例えば、マグネタイト、ヘマタイト及びフェライトの如き酸化鉄；鉄、コバルト及びニッケルの様な金属、或いはこれらの金属と、アルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガ、セレン、チタン、タングステン及びバナジウムの様な金属との合金、更にはそれらの混合物が挙げられる。

【0087】これらの磁性材料としては、平均粒子径が $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ のものが使用される。又、トナー中に含有させる量としては樹脂成分100重量部に対し20～200重量部、特に好ましくは、樹脂成分100重量部に対し40～150重量部とする。又、10Kエルステッド印加での磁気特性が、抗磁力 $20 \sim 300 \text{ エルステッド}$ 、飽和磁化 $50 \sim 200 \text{ emu/g}$ 及び、残留磁化 $2 \sim 20 \text{ emu/g}$ のものを好ましく使用することが出来る。

【0088】本発明に係る静電荷像現像用トナーの製造

(14)

特開平 7-128902

25

26

方法としては、上記した様なバインダー樹脂、有機金属錯体又は有機金属錯塩の如き有機金属化合物、着色剤の他、必要に応じて荷電制御剤及びその他の添加剤をヘンシェルミキサー及びボールミルの如き混合機により充分混合した後、加熱ロール、ニーダー及びエクストルーダーの如き熱混練機を用いて溶融混練して、互いに相溶せしめた樹脂類中に有機金属化合物及び着色剤を均一に分散又は溶解せしめる。更にこれを冷却固化後、粉碎及び分級を行って作製する。上記工程の溶融混練時に高架橋高分子量成分を切断することが出来るが、これは低温溶融状態で混練し、混練物に高シエアを与える事により良好に行うことが出来る。又、溶融混練時に熱により金属化合物等で樹脂組成物を再架橋することも出来る。例えば、エクストルーダーを用いた時は、設定温度を低くし、シエアのかかる軸構成にすると、混練部を通過する際に高シエアがかかり、ポリマー鎖の分子網が切断され、更に吐出していく間に樹脂組成物と金属化合物との反応が生じ、樹脂組成物は再架橋されていく。

【0089】本発明のトナーを二成分系現像剤として用いる場合には、トナーにキャリア粉を混合して用いる。この場合には、トナーとキャリア粉との混合比を、トナー濃度として0.1～50重量%、好ましくは0.5～10重量%、更に好ましくは3～5重量%とする。この際に使用されるキャリアとしては、従来公知のものであればいずれも使用可能である。具体的には、例えば、鉄粉、フェライト粉及びニッケル粉の如き磁性を有する粉体や、これらの表面をフッ素系樹脂、ビニル系樹脂或いはシリコン系樹脂の如き樹脂で処理したものが挙げられる。これらのキャリア粉は、更に必要に応じて所望の添加剤と共にヘンシェルミキサーの如き混練機により上記で得られた本発明のトナーと充分混合して、二成分系現像剤とする。

【0090】次に、本発明のトナーを用いた画像形成方法について説明する。本発明のトナーは、未転写トナー（廃トナー）のリユース、即ち、トナーのリサイクルシステムを利用して画像形成を行う画像形成方法に適用することを特徴とする。未転写トナー（廃トナー）をリユースして画像形成を行う具体的な画像形成方法として *

合成例1（樹脂組成物Aの合成）

- ・ スチレン
- ・ n-ブチルアクリレート
- ・ モノ-n-ブチルマレート
- ・ ジビニルベンゼン
- ・ ベンゾイルパーオキサイド

上記各成分を、ポリビニルアルコールの部分ケン化物0.5部を溶解した水170部に加え、激しく攪拌して懸濁分散液とした。更に、水30部を加え、窒素置換した反応容器に上記懸濁分散液を添加し、反応温度80℃※

合成例2（樹脂組成物Bの合成）

- ・ スチレン

*は、転写後、潜像担持体をクリーニングして潜像担持体上のトナーを回収し、回収したトナーを現像工程に送り再使用して、トナーのリサイクルを行う方法等がある。

【0091】図1は、トナーのリサイクルシステムを組み入れた画像形成装置の一例を示したものである。但し、図中、画像形成に必要な露光系、搬送系及び定着装置等は省略してある。図1に示す画像形成装置において、まず、1次帯電器1のコロナ放電により潜像担持体（感光ドラム）2の表面を均一に帯電させ、次いで露光系（図中略）により潜像担持体2上に像露光を行い潜像を形成させる。次に、現像器3内に収容されているトナーが、現像スリーブとブレードに印加された現像バイアスによって潜像担持体2上に飛翔し、潜像が現像されてトナー像を形成する。尚、現像器3内のトナー量は、トナーの消費と共に随時トナー補給用ホッパー4よりトナーが補給されて一定に保たれている。更に必要に応じて、転写前帯電器5により潜像担持体2上の余分な電荷を除去した後、バイアスを印加した転写帯電器6により、トナー像を転写材（図中略）へ転写し、バイアスを加えた分離帯電器7によって転写材は潜像担持体2から分離され、定着装置（図中略）により熱ロール定着されて定着画像が形成される。

【0092】一方、転写工程終了後、潜像担持体2上に残存した未転写トナーは、クリーナー8のクリーニングブレードによって掻き落されて回収される。クリーニングされた潜像担持体2は、次の複写に供される。クリーナー8により回収されたトナーは、搬送スクリーンを設けた廃トナー配送用パイプ9によって、現像工程へと戻され再使用される。尚、図1に示した画像形成装置では、廃トナーをトナー補給用ホッパー4に戻し現像工程で再使用される仕組みとなっているが、現像器3に直接戻す様な系であっても何ら問題はない。

【0093】

【実施例】次に、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明するが、本発明は何らこれらに限定されるものではない。尚、以下の配合における部数は全て重量部である。

【0094】

65部
23部
12部
1部
0.7部

※で8時間懸濁重合反応させた。反応終了後、重合反応物を水洗いし、脱水、乾燥して樹脂組成物Aを得た。

【0095】

59.6部

27

- 28

[0097]

合成例4（樹脂組成物Dの合成）

- 7 8 部
1 7 部
5 部
0. 5 部
1 部

* [0098]

比較合成例 1 (樹脂組成物 E の合成)

- 8 3部
1 2部
5部
7部

★ベンゾイルパーオキシド0.7部をアゾビスバレロニトリル0.5部に代え、更に反応時間を12時間にした以外は合成例1と全く同様の方法で懸濁重合を行ない、樹脂組成物Fを得た。

[0100]

比較合成例3（樹脂組成物Gの合成）

- 7 6部
2 1部
3部
1. 3部
1. 8部

5060 (アモルファスシリコン感光体使用)の改造機によって画像形成を行い、得られた画像について画像評価を行なった。画像評価の結果は良好であり、トナーのリユース系による連続コピーにおいても何ら問題はなかった。表2及び表3に評価結果を示す。更に、20万枚画出し後、画像面積比率が6%である様なA4サイズの原稿を用いてトナー消費量を調べてみたところ、0.047g/枚であった。

【0103】实施例2

樹脂組成物Aの代わりに樹脂組成物Bを用いた以外は、実施例1と全く同様にトナーを製造し、得られたトナーを用いて実施例1と同様に各評価を行い、表2及び表3に結果を示した。トナーの樹脂成分の分子量分布についても実施例1と同様にGPC測定を行い結果を表1に示す。

【0104】実施例3

(16)

特開平7-128902

29

結体〔II〕-1の代わりに例示結体〔I〕-2を用いた以外は、実施例1と全く同様にトナーを製造し、得られたトナーを用いて実施例1と同様に各評価を行を行い、表2及び表3に結果を示した。トナーの樹脂成分の分子

【0105】実施例4

樹脂組成物Aの代わりに樹脂組成物Dを用い、又、外添剤としてシリカをチタン酸ストロンチウム2部に代えた以外は、実施例1と全く同様にトナーを製造し、得られたトナーを用いて実施例1と同様に各評価を行を行い、表2及び表3に結果を示した。トナーの樹脂成分の分子

【0106】実施例5

マグネタイトの代わりにカーボンブラックを5部、低分子量ポリプロピレンを4部とし、又、外添シリカ量を1、2部にする以外は実施例1と全く同様にトナーを製造し、得られたトナーを用いて実施例1と同様に各評価を行を行った。但し、画像評価を行う際、現像器を非磁性トナー用のものに代え、キャリアとしてフッ素樹脂で表面を被覆したフェライトキャリア（粒径約80 μ m）を用い、キャリアに対するトナーの混合比を8重量%としたものを用いた。又、トナーの樹脂成分の分子

【0107】実施例6

例示結体〔II〕-1の代わりにニグロシンとアセチルアセトンコバルト〔II〕を各3部ずつ用い、更に外添剤として負帯電性シリカをアミノ変成シリコンオイル処理を行なった正帯電性シリカ微粉末とした以外は、実施例1と全く同様にトナーを製造し、得られたトナーを用いて実施例1と同様に各評価を行を行い、表2及び表3に結果を示した。但し、画像評価はNP5060で反転現像により行なった。又、トナーの樹脂成分の分子

【0108】実施例7

実施例1と同様のトナーを用い、未転写トナー（廃トナー）が直接現像器内へ戻る様にした以外は実施例1と全く同様に各評価を行なった。本実施例の結果を表2及び表3に示すが、いずれについても実施例1と大差なく良好であった。

【0109】比較例1

樹脂組成物Aの代わりに樹脂組成物Eを用いた以外は、実施例1と全く同様にトナーを製造し、得られたトナーを用いて実施例1と同様に各評価を行ない、結果を表2及び表3に示した。又、トナーの樹脂成分の分子

30

についても実施例1と同様にGPC測定を行った結果を表1に示した。トナーの樹脂成分は、表1に示す様に、GPCのメインピークは本発明で規定した範囲内であったが、重量平均分子量が規定した値よりも小さくなっていた。又、画像評価の結果から、特に耐オフセット性及び耐ブロッキング性が低下していた。又、リユース系における連続コピーテストにおいても、評価枚数が増すにつれて、画質及び画像濃度が共に低下した。又、20万枚通紙後、現像器内のトナーを採集し、回収した廃トナーをSEMにより観察したところ、トナーの表面が剥離したり、内部から裂けているトナーが多く見られた。

【0110】比較例2

樹脂組成物Aの代わりに樹脂組成物Fを用いた以外は、実施例1と全く同様にトナーの製造し、得られたトナーを用いて実施例1と同様に各評価を行な、結果を表2及び表3に示した。又、トナーの樹脂成分の分子分布についても実施例1と同様にGPC測定を行った結果を表1に示した。使用したトナーの樹脂成分は、表1に示す様に、GPCのメインピークは本発明で規定した範囲よりも大きいことが確認された。この為、画像評価の結果、定着性等が実施例1よりも劣っていた。又、リユース系における画像評価においても、耐久枚数が進むにつれ、画質が低下していくのが確認された。

【0111】比較例3

実施例1において、樹脂組成物Aの代わりに樹脂組成物Gを用いる以外は、実施例1と全く同様にトナーの製造し、得られたトナーを用いて実施例1と同様に各評価を行なった。結果を表2及び表3に示した。又、トナーの樹脂成分の分子分布についても実施例1と同様にGPC測定を行い結果を表1に示した。トナーの樹脂成分は、表1に示す様に、GPCのメインピークが本発明で規定した規定範囲よりも小さいことが確認された。この為、表2に示す様に、画像評価試験のうち、特にブロッキングやオフセット性が低下し、又、リユース系の連続コピーにおいても、比較例1の場合と類似した弊害が発生した。

【0112】比較例4

実施例1に使用したと同様の現像剤を用い、未転写トナー（廃トナー）をリユースしない系によって画像を作成し評価を行なったところ、画像性等については終始何ら問題なかったが、トナー消費量が0.056g/枚であり、実施例1の場合と比べ19%も多くなっていた。評価結果を表2及び表3に示した。

【0113】上記の実施例1～7及び比較例1～4で用いた樹脂組成物の分子分布は、下記の方法によって測定した。その結果を表1に示す。GPC（Waters社製の高速度液体クロマトグラフ150C）を用い、カラムは、昭和電工社製のShodex GPC KF-801、802、803、804、805、806、807、800Pの組合せを用いた。又、試料濃度は、樹脂

(17)

特開平7-128902

31

32

成分5mg/mlとなる様に調製して測定を行った。

*表1 各実施例及び比較例におけるトナー樹脂成分の分子重量分布測定結果

【0114】

【表1】

*

	メインピーク($\times 10^4$)	Mn($\times 10^4$)	Mw($\times 10^4$)
実施例1、7 及び比較例4	2.3	1.3	980
実施例2	2.5	1.4	1110
実施例3	3.0	1.2	790
実施例4	4.6	2.1	1800
実施例5	2.1	1.4	1070
実施例6	2.4	1.5	1060
比較例1	0.4	0.5	20
比較例2	15.0	2.5	1900
比較例3	1.8	2.2	450

【0115】尚、本実施例及び比較例の各評価は以下の手順にて行った。

①定着性

低温低湿度環境下(15℃、10%)にて評価機を1晩放置し、評価機及びその内部の定着器が完全に低温低湿度環境になじんだ状態から、連続200枚の複写画像をとり、その複写画像の200枚目を定着性の評価に用いた。得られた複写画像を、シルボン紙を用いて、荷重約100gで往復10回こすった後の画像のはがれの反射率を測定し、その低下率(%)を求め、これを示標とした。

②耐オフセット性

※定着ローラーのクリーニング機構を取り外して複写を行う。20 い、何枚の複写で画像が汚れるか、或いはローラーが汚れるかということ耐複写枚数で評価した。

③ブロッキング性

約10gのトナーを100ccのポリカップにいれ、50℃で1日放置した時のトナーの凝集度の変化を調べた。凝集度は細川ミクロン社製のパウダーテスターにより測定した。又、ブロッキング性の示標は、室温放置品と50℃/1日放置品の凝集度の差とした。

【0116】

【表2】

※30 表2 各実施例及び比較例における評価結果

	定着性	耐オフセット性	ブロッキング性	粉砕性
実施例1	○ (8%)	○	○ (3%)	○
実施例2	○ (7%)	○	○ (4%)	○
実施例3	○ (9%)	○	○ (5%)	○
実施例4	○ (12%)	○	○ (2%)	○
実施例5	○ (7%)	○	○ (4%)	○
実施例6	○ (8%)	○	○ (6%)	○
実施例7	○ (8%)	○	○ (3%)	○
比較例1	○ (5%)	× (20枚)	× (50%)	○
比較例2	× (35%)	○	○ (2%)	△×
比較例3	○ (6%)	△ (1000枚)	△ (20%)	○
比較例4	○ (8%)	○	○ (8%)	○

【0117】

【表3】

表3 各実施例及び比較例における評価結果

(18)

特開平7-128902

33

34

	スタート時の評価結果				20万枚時の評価結果				備 考
	D _{max}	画質	カブリ レベル	トナー 飛散	D _{max}	画質	カブリ レベル	トナー 飛散	
実施例1	1.95	○	○	○	1.36	○	○	○	
実施例2	1.38	○	○	○	1.37	○	○	○	
実施例3	1.36	○	○	○	1.34	○	○	○	
実施例4	1.39	○	○	○	1.40	○	○	○	
実施例5	1.30	○	○	○	1.32	○	○	○	2成分系の現像剤使用
実施例6	1.31	○	○	○	1.32	○	○	○	反転現像により評価
実施例7	1.35	○	○	○	1.37	○	○	○	未転写トナーを現像剤に直接戻す
比較例1	1.28	○△	○	○	1.01	×	×	△×	
比較例2	1.20	△	○	○△	1.10	△×	×	△×	
比較例3	1.30	○	○	○	1.25	△	△	△	
比較例4	1.35	○	○	○	1.37	○	○	○	未転写トナーの再利用を行わず

【0118】

【発明の効果】以上説明した様に、本発明によれば、耐オフセット及び耐ブロッキングに優れ、又、低温定着性及び現像性に対しても良好な結果を与えるトナーを提供することが出来る。又、本発明によれば、廃トナーを回収し、現像工程で再利用をするシステムに用いた場合において、長期間、多数枚にわたる複写において、終始高い反射画像濃度を維持し、地カブリ及びトナー飛散の発生も起こらない複写画像を与えるトナーを提供することが出来る。又、本発明によれば、廃トナーの再利用化が図れトナーの有効利用が可能となる為、少ないトナー消費量で高い反射画像濃度を得たり、複写機内のスペースを簡略化することが出来るばかりでなく、廃棄物量を減らして環境汚染防止に寄与することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例及び比較例において画出しに用いた現像装置の概略断面図である。

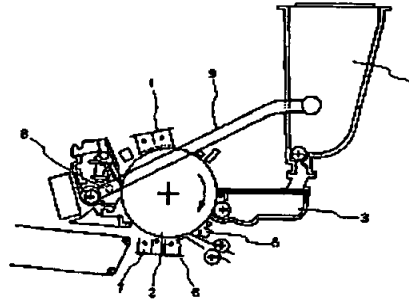
【符号の説明】

- 1…1次帯電器
- 2…潜像担持体（感光ドラム）
- 3…現像器
- 4…トナー補給用ホッパー
- 5…転写前帯電器
- 6…転写帯電器
- 7…分離帯電器
- 8…クリーナー
- 9…搬送スクリーンを設けた廃トナー配送用パイプ

(19)

特開平7-128902

【図1】



特開平7-128902

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第6部門第2区分
 【発行日】平成13年1月19日(2001. 1. 19)

【公開番号】特開平7-128902
 【公開日】平成7年5月19日(1995. 5. 19)
 【年通号数】公開特許公報7-1290
 【出願番号】特願平5-292487
 【国際特許分類第7版】

G03G 9/087

【F I】

G03G 9/08 321

【手続補正音】

【提出日】平成11年10月7日(1999. 10. 7)

【手続補正1】

【補正対象音類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 潜像担持体上の潜像を現像してトナー像を形成し、該トナー像を潜像担持体から転写材に転写した後、潜像担持体をクリーニングして潜像担持体上の未転写トナーを回収し、回収したトナーを現像部側に供給して現像工程で再使用する画像形成方法に用いられる静電荷像現像用トナーにおいて、少なくともバインダー樹脂及び着色剤を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、バインダー樹脂成分が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により測定される分子量分布において、分子量5,000~100,000の領域にメインピークを有し、且つ重量平均分子量が5,000,000以上の樹脂であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 潜像担持体上の潜像を現像してトナー像を形成し、該トナー像を潜像担持体から転写材に転写した後、潜像担持体をクリーニングして潜像担持体上の未転写トナーを回収し、回収したトナーを現像部側に供給して現像工程で再使用する画像形成方法において、上記トナー像を形成するトナーが、少なくともバインダー樹脂及び着色剤を含有するトナーであり、該バインダー樹脂成分が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により測定される分子量分布において、分子量5,000~100,000の領域にメインピークを有し、且つ重量平均分子量が5,000,000以上の樹脂であることを特徴とする画像形成方法。

【手続補正2】

【補正対象音類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真法、静電印刷法及び磁気記録法に用いられる優れた特性の静電荷像現像用トナーに関する。又、現像転写後、潜像担持体上に残存した未転写トナーをクリーニング工程で回収し再使用に供するという系を利用した画像形成方法、及びこのような画像形成方法に用いられる静電荷像現像用トナー(以下トナーとする)に関する。

【手続補正3】

【補正対象音類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】以下、本発明の目的を列挙する。本発明の目的は、熱定着ローラー表面にオイルを塗布しない加熱定着方式に適したトナーを提供することにある。本発明の目的は、低温定着性に優れ、且つ耐オフセット性にも優れたトナーを提供することにある。本発明の目的は、高速複写機に利用した場合や、或いは長期間の使用においても、低温定着性を有し、且つ感光体への融着及びフィリングが発生しないトナーを提供することにある。本発明の目的は、低温定着性に優れ、且つ耐ブロッキング性に優れ、特に小型機における高温雰囲気下でも十分使い得るトナーを提供することにある。本発明の目的は、低温定着性に優れ、且つトナーの製造時における粉碎工程での装置の内壁への粉碎物の融着がなく、効率よく連続で生産出来るトナーを提供することにある。本発明の目的は、耐オフセット性に優れ、且つ粉碎性が優れる為、生産効率がよいトナーを提供することにある。本発明の目的は、ブレードを用いたクリーニング方式に適したトナーを提供することにある。本発明の目的は、粉碎性が優れる為、粗粉の発生が少なく、その為画像のまわりのトナー飛散が少なく、安定した良好な現像画像を形成し得るトナーを提供することにある。本発明の目的

特開平7-128902

は、遠鏡コピーやリユース系に用いた場合に機械的衝撃に強く、終始鮮鋭な現像画像を形成し得るトナーを提供することにある。本発明の目的は、廃トナーをリユース系に用いた場合において、画像が高い反射画像濃度を維持し、且つ画像に地力ブリやトナー飛散の発生がないトナーを提供することにある。本発明の更なる目的は、上記の優れた特性を有するトナーを用いた画像形成方法を提供することにある。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】

【問題を解決する為の手段】上記の目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、潜像担持体上の潜像を現像してトナー像を形成し、該トナー像を潜像担持体から転写材に転写した後、潜像担持体をクリーニングして潜像担持体上の未転写トナーを回収し、回収したトナーを現像部側に供給して現像工程で再使用する画像

形成方法に用いられる静電荷像現像用トナーにおいて、少なくともバインダー樹脂及び着色剤を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、バインダー樹脂成分が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により測定される分子量分布において、分子量5,000～100,000の領域にメインピークを有し、且つ重量平均分子量が5,000,000以上の樹脂であることを特徴とする静電荷像現像用トナーである。又、本発明は、潜像担持体上の潜像を現像してトナー像を形成し、該トナー像を潜像担持体から転写材に転写した後、潜像担持体をクリーニングして潜像担持体上の未転写トナーを回収し、回収したトナーを現像部側に供給して現像工程で再使用する画像形成方法において、上記トナー像を形成するトナーが、少なくともバインダー樹脂及び着色剤を含有するトナーであり、該バインダー樹脂成分が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により測定される分子量分布において、分子量5,000～100,000の領域にメインピークを有し、且つ重量平均分子量が5,000,000以上の樹脂であることを特徴とする画像形成方法に関する。